

Н. С. СЕЛИВЕРСТОВ

## НОВЫЙ БЫСТРЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В РУДАХ

Определение металлов платиновой группы в рудах обычно производится пробирным путем [1], посредством плавки руды с соответствующими добавками и концентрации всех благородных металлов сперва в веркблее, а затем в серебряном корольке. Разварка королька и определение отдельных металлов ведутся по методу Девиса [2]. В тех случаях, когда анализируемая руда содержит сульфиды меди и никеля, перед плавкой необходимо обжечь руду и затем выщелочить медь и никель.

Этот обычный путь имеет значительное количество недостатков. Прежде всего он отнимает значительное количество времени, и быстрое получение результатов анализа невозможно. Затем в процессе анализа возможны потери благородных металлов. Так, при обжиге может происходить распыление части анализируемого материала, часть материала может пристать к стенкам сосуда, в котором происходит обжиг. При обжиге при высокой температуре (выше 750°) образуются ферриты, содержащие медь и никель; они не удаляются при выщелачивании. Последующая плавка дает веркблей, содержащий медь и никель; купелляция его затруднительна и часто ведет к неудаче. При плавке руды происходит ошлакование примесей, и есть опасность потери благородных металлов в шлаках, особенно в тех случаях, когда образовавшиеся при обжиге ферриты не дают возможности получения жидких шлаков. Наконец, возможны потери благородных металлов и при купелляции. Опыты, поставленные с целью проверки пробирных методов определения металлов платиновой группы [3], показали, что эти потери могут быть весьма значительными.

Пробирный метод имеет и другие недостатки. Так, выщелачивание меди и никеля разбавленной (рекомендуется 10%) серной кислотой может не достичь цели, и часть меди и никеля может остаться неудаленной. То же относится и к выщелачиванию уксусной кислотой с перекисью водорода. При наличии в руде палладия часть его может при выщелачивании серной кислотой перейти в раствор.

Все эти обстоятельства заставили искать новых, более быстрых и надежных путей концентрации металлов платиновой группы при определении их в сульфидных медно-никелевых рудах и продуктах их плавки. Главное внимание было обращено на платину и палладий, составляющие основную массу благородных металлов, содержащихся в названных рудах.

В табл. 1 приведен состав руд, с которыми мне пришлось иметь дело.

Как видно из таблицы, исследуемые руды содержат весьма много меди и никеля и являются очень трудным объектом для определения благородных металлов. Штейн и файнштейн их еще более трудны для анализа. Содержание металлов платиновой группы в рудах выражается граммами на тонну, и потому навеска руды не может быть меньше 100 г. В противном случае выделенный из навески металл не удается взвесить на аналитиче-

Таблица 1

## Состав руд и продуктов их обработки, принятых для исследования\*

№ по пор.	Наименование продуктов	Состав, %						
		SiO <sub>2</sub>	Fe	CaO	MgO	Cu	Ni	S
1	Пробы руды из отдельных точек . . . . .	1.24	45.33	1.00	0.10	3.73	5.69	29.66
		0.80	51.48	1.00	0.17	4.82	5.67	34.01
		0.94	51.48	1.20	0.17	4.04	5.77	35.37
4	Сплошная сульфидная руда . . . . .	0.94	50.87	Следы	Следы	4.83	5.67	34.06
		1.16	47.80	1.50	0.17	5.12	4.87	34.47
6	Средняя проба сплошной сульфидной руды . . . . .	1.82	43.03	Следы	Следы	4.20	5.41	31.75
7	Средняя проба сульфидной руды . . . . .	0.48	35.5	0.26	17.7	9.1	35.1*	
8	То же . . . . .	1.82	49.0	Следы	4.20	5.41	31.75	
9	Штейн, средняя проба . . . . .	0.89	35.5	2.47	23.6	9.79	26.8	
10	То же . . . . .	1.57	34.40	2.00	23.5	10.1	26.6	
11	Файнштейн . . . . .	—	0.49	—	60.0	21.2	Не опре-	
12	То же . . . . .	—	0.56	—	—	54.8	22.1	делялась
13	» . . . . .	—	0.55	—	—	55.2	20.5	
14	» . . . . .	—	0.52	—	—	53.8	21.4	

\* Анализ Академии Наук СССР.

ских весах. Но обжиг и выщелачивание никеля и меди из 100-граммовой навески руды или штейна являются весьма длительной и трудной процедурой, связанной с потерями.

Растворяя сернистую руду в царской водке, мы заметили, что образовавшиеся при этом корольки серы были черного цвета. При их исследовании оказалось, что черный цвет королька зависит от находящихся в них благородных металлов. Было установлено, что раствор содержал значительно меньше платиновых металлов, чем осадок серы.<sup>1</sup> Это навело нас на мысль использовать серу в качестве коллектора платиновых металлов в кислой среде. Необходимо было найти условия для полного осаждения платиновых металлов серой. В первую очередь следовало проделать опыты с палладием и платиной. Затем нужно было найти подходящий способ разложения сульфидных руд и, наконец, быстрый метод определения платины и палладия, сконцентрированных посредством серы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## 1. Осаждение палладия серой

Наиболее подходящей средой для осаждения палладия серой, по предварительным опытам, оказалась крепкая серная кислота. Поэтому нами бралось для опыта 50 мл конц. химически чистой серной кислоты и к ней добавлялась определенная доза титрованного раствора хлористого палладия в слабом растворе соляной кислоты.

<sup>1</sup> После окончания этой работы проф. О. Е. Звягинцев сообщил, что подобные наблюдения делались и раньше различными авторами, но не были ими использованы для анализа. Осаждением платиновых металлов серой, повидимому, объясняется также отсутствие их в растворе при обработке руд серной кислотой по способу К. А. Ненадкевича.

Для осаждения палладия к кипящему сернокислому раствору, после выпаривания всей воды и соляной кислоты, прибавлялась элементарная сера в виде мелкого порошка в количестве 1 г. При дальнейшем кипячении сера чернела и собиралась в корольки черного цвета. Через 4—5 мин. раствор становился прозрачным, а через 10—13 мин. коричневатая окраска раствора становилась постоянной. Раствор снимался с плитки и по мере охлаждения темнел. От раствора шел резкий запах сернистого газа. После охлаждения раствор разбавлялся водой до концентрации кислоты в 20%. При разбавлении раствор светел, черные серные корольки собирались на дно, кроме того, на дно осаждалась тонкая темная муть. После отставания раствора фильтровался, фильтр скапливался, осадок прокаливался, восстанавливается в водороде и взвешивался. Затем осадок растворялся в царской водке; раствор выпаривался, переводился в хлориды, и металл переосаждался муравьиной кислотой, прокаливался, восстанавливается и взвешивался. Сернокислый фильтрат контролировался на содержание в нем палладия посредством диметилглюоксима или иодистого калия.

Указанные выше условия осаждения палладия различным образом варьировались: сера прибавлялась до и во время кипячения раствора один или два раза; в некоторых опытах растворы кипятились после разбавления и т. д. Результаты опытов приводятся в табл. 2.

Кипячение раствора после разбавления его водой до концентрации серной кислоты в 10%, 20% и 30% в течение долгого времени (до 2 суток) не давало перехода палладия в раствор.

Опыты с палладием подтвердили полную возможность целиком осадить палладий из сернокислого раствора при помощи серы и указывают условия этого осаждения.

Таблица 2  
Условия осаждения палладия серой

Взято				Условия осаждения	Получено Pd, мг			Характер осадка		
Pd, мг	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мг	серы, г			в осадке					
		1-й раз	2-й раз		После первичного осаждения	после пересаждения	в фильтрате			
12.25	50	1.0	—	Кипячение с добавкой одной порции серы; кипячение после добавления серы в течение 13 мин.	12.60	12.18	Нет	Тонкий		
12.25	50	1.0	—		12.48	12.06	»	»		
12.25	50	1.0	—		12.56	12.00	»	»		
12.25	50	—	1.0	Нагревание до паров SO <sub>3</sub> и добавление серы в момент прекращения нагревания	13.06	12.32	Нет	Хлопьевидный, быстро коагулирующийся		
12.25	50	—	1.0		12.72	12.26	»			
12.25	50	—	1.0		12.32	12.16	»			
12.25	50	1.0	0.5	Кипячение с двукратной добавкой серы	12.86	12.08	Нет	Хлопьевидный, крупнозернистый		
12.25	50	1.0	0.5		12.44	12.28	»			
12.25	50	1.0	0.5		12.68	12.18	»			
12.25	50	1.0	0.5	Нагревание до паров SO <sub>3</sub> с добавлением серы в две порции	12.64	12.24	Нет	Хлопьевидный, хорошо осаждающийся		
12.25	50	1.0	0.5		12.48	12.36	»			
12.25	50	1.0	0.5		12.76	12.22	»			

## 2. Осаждение платины серой

Подобного же рода опыты были проведены с платиной. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

### Условия осаждения платины серой

Pt, мг	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мл	Взято		Условия осаждения	Получено Pt, мг			Характер осадка
		Серы, г			в осадке	в фильтрате		
		1-й раз	2-й раз		после перво- го осажде- ния	после пере- осаждения		
8.15	50	1.0	—	Осаждение при кипячении; сера добавлялась один раз в начале кипячения	8.32	7.98	Нет	Крупный, легко фильтрующийся
	50	1.0	—		8.26	7.94	»	
	50	1.0	—		8.22	8.08	»	
8.15	50	1.0	0.5	Кипячение; сера вторично добавлялась при охлаждении раствора	8.40	7.88	Нет	То же
	50	1.0	0.5		8.34	7.96	»	
	50	1.0	0.5		8.26	7.92	»	
8.15	50	1.0	—	Нагревание без кипячения до видимой реакции образования сернистого газа	8.36	7.98	Нет	Тонкий, при первом фильтровании
	50	1.0	—		8.18	8.02	»	
	50	1.0	—		8.27	7.86	»	
8.15	50	1.0	0.5	То же, с двойной добавкой серы в начале и конце нагревания	8.41	8.04	Нет	Проходит через хлопья
	50	1.0	0.5		8.30	7.88	»	
	50	1.0	0.5		8.21	7.98	»	

Кипячение раствора после разбавления его водой до концентрации кислоты в 10, 20 и 30% в течение долгого времени не давало перехода платины в раствор.

Опыты с платиной показали, что ее можно осадить из сернокислого раствора при помощи серы при кипячении.

## 3. Совместное осаждение платины и палладия

Дальнейшие опыты велись с растворами, содержащими оба металла, платину и палладий, в отношении 1 : 2. Опыты велись подобно предыдущим. Отфильтрованные растворы проверялись на содержание платины и палладия. Результаты опытов приводятся в табл. 4.

Табл. 4 показывает, что платина и палладий осаждаются серой как совместно, так и порознь из чистых растворов и из растворов, содержащих медь, никель и железо в дозах, во много раз превышающих содержание благородных металлов. Введение второй порции серы перед охлаждением раствора способствует лучшему осаждению благородных металлов, равно как и кипячение раствора.

Таблица 4

**Осаждение платины и палладия серой из сернокислых растворов**

Pt, мг	Взято				Серы, г		Условия осаждения	Вес осадка Pt+Pd, мг		
	Cu, г	Fe, г	Ni, г	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мл	1-й раз	2-й раз				
4.08	12.25	—	—	—	50	1.0	0.5	Кипятиение, двойная добавка серы	17.04	16.48
4.08	12.25	—	—	—	50	1.0	0.5	серы	16.86	16.36
8.15	—	3	6	2	50	1.0	—	Кипятиение, прибавление серы один раз в начале кипячения	8.40	8.06
8.15	—	3	6	2	50	1.0	—	один раз в начале кипячения	8.18	8.00
—	12.25	3	6	2	50	1.0	0.5	Нагревание без кипячения до паров при одной добавке серы	12.65	12.17
—	12.25	3	6	2	50	1.0	0.5	серы	12.48	12.24
4.08	12.25	3	6	2	50	1.0	0.5	Кипятиение, добавка серы в начале кипячения и в конце	16.38	16.28
4.08	12.25	3	6	2	50	1.0	0.5	на конец кипячения	16.42	16.32

#### 4. Опыты осаждения платины и палладия гипосульфитом в сернокислой среде

С целью достичь лучшего контакта раствора с элементарной серой были проделаны опыты с суспензией, приготовленной следующим образом: к 100 мг концентрированной серной кислоты осторожно на холода прибавлялся около 30 г (до окончания реакции) кристаллического гипосульфита. Происходила бурная реакция с выделением газов (сернистого и сероводорода) и элементарной серы, и получалась густая желтая суспензия. После стояния до прекращения выделения газов из суспензии прибавлялось 10 мл крепкой серной кислоты, и она отделялась от оставшихся кристаллов гипосульфита.

Для осаждения платины и палладия вместо серы применялись небольшие порции этой суспензии. К раствору палладия или платины в крепкой серной кислоте прибавлялась суспензия, смесь нагревалась в различных условиях, раствор разбавлялся, кипятился, осадок отфильтровывался и в нем определялись благородные металлы.

Первые опыты были сделаны с платиной и палладием порознь и вместе взятыми, а затем в присутствии меди, железа и никеля. В табл. 5 приведены результаты опытов.

В последней графе таблицы показаны результаты испытания на медь фильтрата после переосаждения благородных металлов муравьиной кислотой. Наличие меди показывает, что сера увлекает в осадок небольшое количество меди.

В опытах с нагреванием растворов до паров получались тонкие трудно фильтрующиеся осадки. При кипячении осадки хорошо коагулировали.

Таблица 5

Осаждение платины и палладия суспензией серы, полученной прибавлением гипосульфита к  $H_2SO_4$

Pt, мг	Pd, мг	$H_2SO_4$ , мл	Cu, г	Fe, г	Ni, г	сuspension, г	Условия осаждения	Получено Pt+Pd, мг		Cu
								1-й раз	2-й раз	
4.08	—	40	—	—	—	10	Нагревание до паров $SO_3$	4.12	4.06	Нет
4.08	—	40	—	—	—	10	То же	4.16	4.08	»
4.08	—	40	—	—	—	10	Кипячение	4.10	4.02	»
4.08	—	40	—	—	—	10	»	4.14	4.06	»
—	6.12	40	—	—	—	10	Нагревание до паров $SO_3$	6.20	6.14	Нет
—	6.12	40	—	—	—	10	То же	6.18	6.12	»
—	6.12	40	—	—	—	10	Кипячение	5.84	5.78	0.32
—	6.12	40	—	—	—	10	»	6.16	6.08	Нет
2.04	6.12	40	—	—	—	10	Кипячение и добавление 2-й порции суспензии перед охлаждением	8.26	8.04	Нет
4.08	—	40	1	2	1	10	To же	5.76	3.98	»
4.08	—	40	1	2	1	10	»	5.82	4.06	»
—	6.12	40	1	2	1	10	»	7.42	6.08	»
—	6.12	40	1	2	1	10	To же	7.28	6.11	»
2.04	6.12	40	1	2	1	10	»	9.36	8.14	»
2.04	6.12	40	1	2	1	10	»	9.48	8.06	»
2.04	6.12	40	1	2	1	10	»	8.94	8.27	»
2.04	6.12	40	1	2	1	10	»	9.63	8.02	»

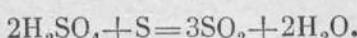
Прибавление второй порции суспензии обязательно для успешного осаждения палладия.

Результаты опытов показывают, что этим способом, так же как и элементарной серой в виде порошка, можно осадить полностью платину и палладий.

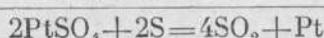
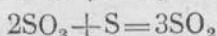
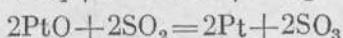
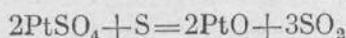
Сравнивая осаждение серой с осаждением суспензией, надо отдать предпочтение первой, так как пользование серой не требует никаких подготовительных операций.

## 5. Химические реакции, происходящие при осаждении металлов серой

При действии серной кислоты на серу образуется сернистый газ:



Платиновые металлы при выпаривании их солей с крепкой серной кислотой переходят в сернокислые соли  $PdSO_4$  и  $PtSO_4$ . При  $330^\circ$  элементарная сера находится в жидким состоянии и реагирует с  $PtSO_4$  по следующей вероятной схеме:



Палладий реагирует по совершенно аналогичной схеме.

Большая скорость реакции восстановления платины и палладия во всем объеме раствора говорит за то, что реакция идет через  $\text{SO}_2$ . Однако эти уравнения являются пока лишь вероятными и требуют экспериментальной проверки.

Далее, палладий и платина, повидимому, сплавляются с избытком серы и дают нерастворимый в кипящей крепкой и разбавленной серной кислоте сплав.

Этим объясняется отсутствие растворения палладия при кипячении разбавленного раствора.

## 6. Опыты с разложением руд

Как показали опыты К. А. Ненадкевича (Геологический институт Академии Наук СССР) и опыты, независимо от него проделанные нами, самым удобным реагентом для разложения руд и перевода всех металлов в сернокислые соли является крепкая серная кислота. Кроме того, при разложении сульфидов, находящихся в руде, получается элементарная сера, служащая в дальнейшем коллектором металлов платиновой группы.

Поэтому было решено испытать разложение рудных навесок серной кислотой.

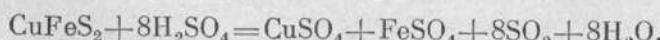
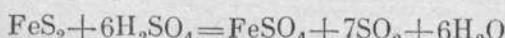
Навески в 10 г сульфидной руды помещались в стаканы, заливались крепкой серной кислотой и нагревались до кипения. Реакция разложения шла интенсивно, но не бурно. Под конец на дне стаканов образовывалось много светлых сульфатов никеля и меди. После окончания реакции раствор кипятился еще минут 10—15. Раствор издавал запах сернистого газа; на дне и на поверхности находились кусочки элементарной серы (навески файнштейна дали серый осадок сульфатов, повидимому, от присутствия углерода). Пробы были разбавлены водой и кипятились до растворения сульфатов меди, никеля и железа. Раствор отфильтровывался через бумажный беззольный фильтр. Осадок большей частью имел белый цвет. Таким же он оставался и после прокаливания.

В табл. 6 показаны результаты опытов разложения руд серной кислотой.

Опыты показали, что серная кислота сполна и быстро (за 2—3 часа) разрушает сульфиды. В результате разрушения получаются растворимые в воде сульфаты железа, никеля и меди. Полученный нерастворимый остаток легко отфильтровывается от раствора.

При обработке крепкой серной кислотой устраниются все недостатки, свойственные обжигу сульфидных руд.

Количество серной кислоты, необходимое для разложения навески в 100 г, было подсчитано согласно следующим уравнениям:



Оно равно приблизительно 300 мл крепкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для создания избытка кислоты мы брали 400 мл технической (95%) серной кислоты.

Приливание кислоты лучше делать в два приема. Одновременно с разрушением сульфидов выделяется элементарная сера, которая собирает в нерастворимом остатке все благородные металлы. На случай, если серы окажется недостаточно, надо прибавить ее еще немного (до 5 г) извне.

Нерастворимый остаток, содержащий кремнезем, серу, благородные металлы, сернокислый свинец и гипс, прокаливался и анализировался по одному из известных способов.

Таблица 6

## Разложение руд серной кислотой

Наименование материала	Навеска, г	Вес прокаленного остатка после растворения сульфатов, г	Вид остатка после выпаривания сульфатов	Содержание в растворенном остатке		
				Cu, %	Fe, %	Ni, %
Халькопиритная руда . . . . .	10	0.0840*	Белый	0.4	Следы	Следы
	10	0.0838		0.4	»	»
	10	0.0862		0.4	»	»
Пирротиновая руда . . . . .	10	0.252	Белый	Следы	0.8	Следы
	10	0.256		»	0.9	»
	10	0.244		»	0.8	»
Лимонит-сульфидная руда . . .	10	Не взвешивался	Белый	Следы	0.6	Нет
	10	»		»	1.0	»
	10	»		»	1.0	»
Штейн . . . . .	10	0.125	Почти белый	1.2	0.6	Следы
	10	0.118		1.6	0.8	»
	10	0.122		1.4	1.2	»
Файнштейн . . . . .	10	1.85	Почти черный	Осадок состоит из меди и никеля		
	10	1.36				
	10	1.48				
Халькопиритная силикатная руда .	10	6.500	Серый	0.4	0.6	Следы
	10	6.520		0.4	0.6	»
	10	6.530		0.4	0.6	»

Мы принимали следующий метод анализа: нерастворимый в серной кислоте осадок прокаливался, обрабатывался царской водкой, раствор отфильтровывался и в нем (после выпаривания до удаления  $\text{HNO}_3$ ) определялись металлы платиновой группы восстановлением муравьиной кислотой. Не растворившийся в царской водке остаток сплавлялся на верхней саже с присадкой хлористого серебра, купелировался и в серебряном корольке так же определялись благородные металлы.

В табл. 7 приведены цифры содержания благородных металлов в сульфидной руде, полученные по нашему методу и, для сравнения, определенные лабораторией завода обычным методом.

Табл. 7 показывает, что при определении благородных металлов обычным методом по Дэвису имеют место потери, снижающие результат иногда на значительную величину.

В табл. 8 приведены такие же данные для вкрапленной сульфидной руды, содержащей 65%  $\text{SiO}_2$ . Для разложения 100-граммовой навески этой руды бралось 200—300 мл серной кислоты.

Таблица 7

**Определение благородных металлов в руде новым методом и методом Дэвиса  
(по данным заводской лаборатории)**

Навеска 100 г

№ пробы	Вес нера- створимого в $H_2SO_4$ остатка, г	Найдено благородных металлов в фильтрате, мг	Найдено благородных металлов в серебряном корольке, мг	Найдено всего благородных металлов, мг	Содержание благородных металлов по данным лаборатории, мг	Расхождение, мг
638	2.26	2.06	0.10	2.16		+ 0.40
638	2.54	2.12	0.08	2.20	2.06	+ 0.14
638	2.48	2.02	0.06	2.08		+ 0.02
3333	1.24	2.10	0.06	2.16	1.30	+ 0.76
3333	1.48	2.00	0.06	2.06	1.24	+ 0.82
3700	2.46	2.32	0.10	2.42		+ 0.78
3700	2.58	2.28	0.08	2.36	1.64	+ 0.72
3700	2.24	2.35	0.12	2.47		+ 0.83

Таблица 8

**Определение благородных металлов во вкрашенной руде  
новым методом и методом Дэвиса  
(по данным заводской лаборатории)**

Навеска 100 г

№ пробы	Вес нера- створимого в $H_2SO_4$ остатка, г	Количество серной кислоты для разложения, мл	Содержание благородных металлов, мг	
			согласно но- вому методу	по данным лаборатории
3047	73.0	200	3.24	3.10
3047	65.0	200	3.12	3.26
3047	65.0	300	3.06	—
3047	65.0	300	3.02	—

Данные опытов хорошо совпадают друг с другом и с результатами анализа в лаборатории завода.

Для анализа по нашему способу требуется гораздо меньше времени, чем затрачивается на метод Дэвиса.

## 7. Анализ богатых сульфидных руд и продуктов их обработки

На основании опытов, результаты которых изложены выше, нами составлены схемы анализа сульфидных руд, определяющие порядок проведения отдельных операций.

Схема для сульфидных руд, естественно, должна резко отличаться от схемы для бедных сульфидами, содержащих много силикатов руд. У первых нерастворимый остаток после разложения их серной кислотой мал; у вторых он велик и требует сложного процесса для выделения из него благородных металлов. Поэтому для бедных сульфидами руд наши схемы неприменимы.

Для очень богатых благородными металлами полупродуктов (штейнов и файпштейнов) была составлена несколько видоизмененная схема анализа с меньшей навеской.

Предлагаемые схемы базируются на удалении меди, никеля и железа в виде растворимых сульфатов после обработки исходных навесок крепкой серной кислотой и на концентрации благородных металлов в нерастворимом остатке вместе с элементарной серой (см. схемы № 1 и № 2).

### C X E M A № 1

**Определение суммы благородных металлов в сульфидных медно-никелевых рудах, относительно бедных платиновыми металлами (навеска материала не ниже 100 г).**

1. Взять навеску руды (100 г) и поместить ее в фарфоровый стакан емкостью 750 мл.

2. Прилить 250 мл концентрированной  $H_2SO_4$  (уд. в. 1.84).

3. Покрыть стакан фарфоровой чашкой и поставить на плиту; разлагать при температуре около 300° до прекращения выделения пузырьков  $SO_2$  (2—3 часа).

4. Перенести стакан на более горячий подогрев, довести раствор до кипения и выдержать при этой температуре 10—15 мин.

5. Отставить стакан с плиты, несколько охладить и обмыть стенки стакана 30 мл концентрированной серной кислоты.

6. Прокипятить 10—15 мин., отставить с плиты, охладить до прекращения выделения  $SO_2$  и посмотреть внутрь стакана. Если отсутствуют темные пленки на поверхности кислоты и через кислоту ясно видны белые сульфаты на дне, то разложение окончено. Если есть серные пленки на поверхности или сульфаты имеют темный вид, то вновь поставить на кипячение на 15—20 мин.

7. Нагреть до кипения, отставить с плиты и сразу добавить 5 г элементарной серы; перемешать палочкой и охладить до комнатной температуры.

8. Осторожно приподнять чашку и, держа ее над стаканом, обмывать стенки стакана водой из промывалки. Затем обмыть чашку с внутренней и внешней сторон, разбавить приблизительно до 600 мл и, тщательно перемешав раствор, поставить на подогрев; осторожно прогреть с перемешиванием и под конец прокипятить (опасаться бурного вскипания пробы).

9. Снять стакан с плитки, дать отстояться и несколько охладить.

10. Фильтровать через воронку Бюхнера (тройной слой фильтровальной бумаги), не переводя основной массы осадка на фильтр. По окончании сливания жидкости прилить к основному остатку на дне стакана 300 мл горячей (доведенной до температуры кипения) 5%-ной серной кислоты, размешать и вновь слить. Операцию такой промывки повторить и затем перевести остаток на фильтр, после чего промыть остаток два раза горячей водой на фильтре. Стенки стакана и чашку тщательно очистить фильтровальной бумагой и присоединить к остатку на фильтре.

11. Остаток перевести вместе с фильтром в фарфоровую чашку, соблюдая меры предосторожности, очистить воронку и поставить чашку на плиту; осторожно сжечь серу.

12. По окончании горения серы чашку поместить в муфель и выдержать при температуре каления 1 час; охладить.

13. Остаток осторожно перевести в фарфоровую ступку, на дно которой помещены глет и измельченное стекло по расчету на бисиликатный шлак.

14. Чашку, в которой проводилась прокалка, вытереть содой и добавить расчетное количество соды в ступку. Добавить также и остальные компоненты шихты: буру, хлористое серебро и восстановитель.

15. Тщательно растереть и перемешать все в ступке до однородного цвета всей массы.

16. Перевести все в тигель и производить обычную восстановительную плавку на верхней с промывкой шлаков в конце плавки свинцом, вводя снова муку и глет.

17. Верхний слой проверить на чистоту по тигельным шлакам и ковкости и один раз проплербовать; определить чистоту по глазури шербера.

18. Прокупелировать, получить королек и из королька определить сумму платиновых металлов и золота обычным путем.

### C X E M A № 2

**Определение суммы благородных металлов в сульфидных и окисленных медно-никелевых рудах, богатых благородными металлами, а также в продуктах заводского передела — штейнах и файнштейнах (навеска 10 г).**

1. Взять навеску (в 10 г) и поместить ее в стакан «пирекс» или кварцевый на 300 мл.

2. Прилить 50 мл крепкой серной кислоты.

3. Покрыть стакан фарфоровой чашкой и нагревать до видимого выделения пузырьков  $\text{SO}_2$  при  $300^\circ$ . Разлагать до полного побеления всей массы и прекращения выделения пузырьков  $\text{SO}_2$ .
4. Переставить на более горячее место плиты, так чтобы проба закипела (выждать 10—15 мин.).
5. Отставить, несколько охладить и обмыть стенки стакана 20 мл серной кислоты.
6. Нагреть до начала кипения, отставить и сразу добавить около 1 г серы, перемешать и полностью охладить до комнатной температуры.
7. Крышечку со стакана приподнять, осторожно обмыть стенки стакана и крышечку водой и затем разбавить пробу водой до 250 мл; постоянно помешивая раствор поставить стакан в теплое место; держать до полного растворения сульфатов и затем довести пробу до кипения.
8. Дать отстояться и фильтровать через плотный фильтр или через воронку Бюнера с тройным фильтром и перефильтрацией раствора.
9. Перевести осадок на фильтр и промыть дважды горячей 5%-ной серной кислотой и затем горячей водой (фильтрат вылить).
10. Осадок осторожно перевести в чашечку, избегая потерь, тщательно очистив частью влажного фильтра воронку и затем поставить чашечку на горячую плиту.
11. Подсушить осадок, обуглить фильтр и сжечь серу, затем перенести в муфель и прокалить при  $750^\circ$  в течение 30 мин.<sup>1</sup>
12. Чашечку охладить и осадок осторожно перевести в тот же стакан, где произошло разложение, увлажнить крепкой серной кислотой и отогнать ее досуха, затем увлажнить муравьиной кислотой и отогнать на плите досуха.
13. Прилить 30 мл царской водки и, покрыв крышечкой, кипятить до полного растворения темной части осадка.
14. Крышечку снять, обмыть в стакане водой, обмыть стенки стакана и упаривать осторожно досуха (если раствор при упаривании окрашен в зеленый цвет, то операция осаждения серой и отделения меди, железа и никеля повторяется; для этого к сухому остатку после упаривания с царской водкой, прибавления 20 мл крепкой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагревания до кипения, прибавления 1 г серы и кипячения добавляют еще 0.5 г серы раствором охлаждают и повторяют в меньшем масштабе операции 7—14).
15. Добавить до увлажнения крепкой  $\text{HCl}$  и осторожно упарить досуха, операцию повторить (опасаться восстановления благородных металлов). Третий раз упарить с  $\text{HCl}$  почти досуха.
16. Разбавить до 10 мл водой, прибавить 2 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , нагреть до кипения и охладить. Дать отстояться до осветления раствора.
17. Фильтровать через 9-см фильтр (синяя лента), перевести остаток на фильтр и троекратно промыть водой (фильтрат собирать в 100-мл стаканчик). Нерастворимый остаток собирается для его исследования на случай увлечения благородных металлов.
18. Фильтрат разбавить до 50 мл и подогревать до кипения; затем добавить смесью 5 мл крепкой  $\text{HCOOH}$  и 1 мл 25%-ного  $\text{NH}_4\text{OH}$ .
19. Кипятить до полного обесцвечивания, разбавить до 50 мл и вновь кипятить.
20. Фильтровать через тигельный фильтр. Фильтрат контролировать на  $\text{Pt}$  и  $\text{Pd}$  при помощи КЖ и сливать, а осадок — сумма нечистых платиновых металлов — промывать на фильтре горячей 1%-ной  $\text{HCl}$ , затем горячим 20%-ным  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  под конец горячей водой.
21. Осадок платиновых металлов смывать с фильтра в стаканчик, где производилось осаждение. Стаканчик поставить под воронку. Фильтр промывать горячей царской водкой и горячей водой. Фильтр перенести в фарфоровый тигелек, просушить, обуглить и прокалить в муфеле; затем обработать царской водкой и присоединить к раствору в стаканчике, где производилось осаждение.
22. Дважды упаривать досуха с соляной кислотой (под конец при  $90$ — $100^\circ$ ). Третий раз упарить с соляной кислотой почти досуха (до сухого пятна).
23. Разбавить до 10 мл водой и фильтровать через плотный 7-см фильтр с троекратной промывкой водой. Фильтр присоединяется к остатку операции 17.
24. Фильтрат разбавить до 20—25 мл водой, нагреть до кипения и к кипящему прилить 5 мл концентрированной  $\text{HCOOH}$ . Кипятить до полного осветления.
25. Разбавить водой до 20—25 см и вновь прокипятить. Снять с плиты и охладить.
26. Фильтровать через плотный беззолинный 7-см фильтр, перевести весь остаток на фильтр и тщательно вытереть кусочком фильтра стенки стакана (в остальном соблюсти все условия операции 20).
27. Фильтр с осадком поместить в фарфоровый тигелек, осторожно подсушить, обуглить и прокалить при  $800^\circ$ .
28. Осадок охладить и взвесить на пробирных весах, считать его как сумму платиновых металлов и золота плюс кислород. Затем все осадки данной партии собрать вместе; в них определяется кислород посредством прокаливания в водороде и вносится средняя поправка к каждому анализу на кислород.

<sup>1</sup> Далее анализ может вестись двояко: или плавкой на верхней или по нижней приведенной схеме.

29. Осадки накапливаются по категориям анализируемых продуктов и по истечении определенного времени анализируются на Pt, Pd, Au, Rh и Ir и определяется степень их загрязненности.

Результаты анализов руд по нашим схемам сравнивались с результатами анализов тех же проб, выполненными заводской лабораторией. Схема метода анализа, принятая заводской лабораторией, также приводится (см. схему № 3). Анализ по этой схеме, хотя и дает хорошие результаты, но требует значительно больше времени и внимания (возможность выбросов при удалении азотной кислоты).

### СХЕМА № 3

(Заводской лаборатории)

1. Езять навески материала (10 г) и поместить в стакан «пирекс» на 300 мл.
2. Прилить 50 мл соляной кислоты уд. в. 1.42. Приливать небольшими порциями азотную кислоту, поставить стакан на слабый подогрев и поддерживать температуру не выше 50° в течение двух часов.
3. Увеличить подогрев и, во избежание разбрызгивания, упарить раствор досуха.
4. Перенести стакан в электрический муфель, постепенно довести температуру до темно-красного каления, выдержать при этой температуре стакан в течение 20—30 мин. и медленно охладить.
5. К охлажденному остатку в стакане прилить 50 мл крепкой соляной кислоты, стакан покрыть стеклом, перенести на подогрев и нагревать при температуре, близкой к кипению, в течение 20—30 мин.
6. Перевести раствор вместе с остатком в стакан емкостью 300—400 мл.
7. Раствор разбавить горячей водой до 250—300 мл и прибавить к нему 10 г чистого гранулированного цинка.
8. В первый период восстановления раствор время от времени перемешивать, после чего оставить стакан при комнатной температуре на 18—20 час.
9. Фильтровать, не перевода остатка на фильтр. Фильтр оставить до следующего фильтрования (№ 11), а к смываемому осадку в стакане прилить 10 мл крепкой царской водки, стакан перенести на подогрев, накрыть стакан стеклом и нагревать до полного растворения губки меди. К слегка охлажденному раствору прилить 3—5 мл крепкой серной кислоты, стакан перенести на слабый подогрев и без стекла осторожно упарить только до начала обезвоживания солей.
10. Упаренный остаток растворить в 50—80 мл горячей воды, довести до кипения и оставить при комнатной температуре на 20—30 мин.
11. Отстоявшийся раствор слить от остатка через фильтр от операции № 9. Остаток на фильтре промыть несколько раз холодной серной кислотой, разбавленной водой (1 : 100), и сохранить за соответственным № серии анализа для определения серебра и других благородных металлов в общей пробе, а фильтрат с промывными водами несколько упарить, перевести в небольшой стакан или эрленмейеровскую колбу и осторожно упарить до обильного выделения паров SO<sub>3</sub>.
12. Охлажденный остаток растворить в 50 мл воды, довести до кипения, добавить 5 мл крепкой муравьиной кислоты и осторожно упарить до начала кристаллизации солей.
13. Упаренный раствор разбавить водой до 50 мл, прилить еще 5 мл HCOOH, 3—5 капель насыщенного раствора NaCl, раствор довести до температуры, близкой к кипению, и через 10—15 мин. снять с подогрева и оставить при комнатной температуре на 20—30 мин.
14. Раствор слить от осадка через плотный 7-см фильтр, осадок на фильтре промыть несколько раз холодной соляной кислотой, разбавленной водой (1 : 100), фильтрат проверить на полноту восстановления палладия, добавить к нему 1—2 капли 1%-ного раствора KJ и, получив отрицательную реакцию, удалить, а осадок на фильтре смыть обратно в тот же стакан, фильтр озолить в фарфоровом тигле, озоленный остаток присоединить к смываемому в стакане осадку, прилить туда же 5—10 мл крепкой царской водки и упарить раствор досуха (не перегреть!).
15. Сухой остаток смочить 3 мл крепкой соляной кислоты, на слабом подогреве упарить досуха. К остатку добавить еще 3—5 мл крепкой соляной кислоты. Повторно упарить досуха. К сухому остатку прилить 5 мл соляной кислоты, разбавленной водой (1 : 100), раствор нагреть до температуры, близкой к кипению, разбавить водой до 15—20 мл и оставить при комнатной температуре не менее чем на 20—30 мин.
16. Раствор слить через плотный 5—7-см фильтр. Фильтр промыть несколько раз холодной водой, подкисленной соляной кислотой (1 : 100), и присоединить к фильтру операции № 11.

17. Записать группу цвета раствора, сравнив его со шкалой эталонов для орниточного колориметрирования.

18. Раствор довести до кипения и прилитить к нему 3 мл крепкой муравьиной кислоты. Упарить раствор до 3—5 мл, разбавить водой до 20—30 мл, опять довести до кипения и оставить при комнатной температуре на 20—30 мин.

19. Раствор слить от осадка через плотный 5—7-см беззольный фильтр. Куском такого же фильтра тщательно очистить стенки стакана, в котором производилось осаждение, присоединить этот кусок к осадку на фильтре и тщательно промыть горячей соляной кислотой, разбавленной водой (1 : 100).

20. Фильтрат проверить на полноту осаждения, добавив 1—2 капли 1%-ного раствора КJ, и, в случае отрицательной реакции, удалить, а осадок на фильтре слегка влажным перевести в фарфоровый тигель, осторожно озолить, прокаливать при температуре красного каления в течение 1 часа и охлажденный остаток взвесить на пробирных весах, как общую сумму платиновых металлов в пробе.

21. Взвешенный остаток сохранить за соответственным № серии анализа для определения весовых соотношений металлов в общей пробе.

В табл. 9 приведены сравнительные данные анализов руд и файнштейнов различными способами: 1) с разложением серной кислотой и определением платины и палладия в нерастворимом остатке: а) мокрым путем б) пробирной плавкой через серебряный королек и 2) по методу, принятому в заводской лаборатории.

Таблица 9

**Сравнительные данные сульфидных руд и продуктов их обработки различными методами**

№ пробы	Наименование материала	Навеска, г	Содержание благородных металлов, мг		
			Разложение серной кисло- той и определение Pt и Pd через королек	Разложение серной кисло- той и определение Pt и Pd мокрым путем	По данным лаборатории
388	Штейн . . . . .	10	4.08	3.68	3.40
388		10	4.22	3.24	3.62
388		10	—	4.08	3.37
273	Файнштейн . . . . .	10	12.46	11.75	11.42
273		10	12.72	12.46	11.64
273		10	—	12.28	—
3719	Лимонит-сульфидная руда	10	5.32	4.72	5.26
3719		10	6.02	3.42	6.38
3719		10	—	3.24	—
174	Халькопирит . . . . .	10	2.76	2.24	2.59
174		10	2.68	2.12	2.83
174		10	2.70	2.16	2.40
174		10	2.60	—	—
174		10	2.30	—	—

Как видно, результаты анализов по схеме с разложением навески серной кислотой и определением платины и палладия мокрым путем более постоянны и большей частью выше в сравнении с другими способами. Это указывает на меньшее количество потерь при работе по этой схеме.

В табл. 10 приведены средние результаты анализов (из нескольких определений) по нашему методу и по данным лаборатории для различных материалов, подтверждающие сказанное.

Благородные металлы, полученные в результате нескольких определений, были собраны вместе и тщательно проверены на содержание в них

Таблица 10

## Сравнительные данные определений суммы благородных металлов двумя способами

Навеска 100 г

Наименование материала	Найденное содержание благородных металлов, мг	
	по методу с серной кислотой и серой	по данным лаборатории
Халькопирит . . . . .	3.23	2.93
Файнштейн, партия № 23 . . .	10.88	9.38
Файнштейн, партия № 6 . . .	10.75	9.51
Файнштейн, партия № 7 . . .	10.67	9.19

неблагородных примесей. Проверка производилась растворением в царской водке, переводом раствора в нитраты и отделением неблагородных металлов в виде гидратов окисей [1]. После этого благородные металлы, освобожденные от кремнезема (не растворившегося в царской водке) и неблагородных металлов, восстанавливались муравьиной кислотой. Оказалось, что количество примесей в осадках благородных металлов, полученных нами по сернокислотному методу и по методу, принятому в лаборатории, примерно одинаково. В табл. 11 приведены первоначальные данные анализов по двум методам и исправленные после определения примесей.

Таблица 11

## Сравнительные данные определений суммы благородных металлов по двум методам с очисткой осадков от примесей

№ проб	Среднее содержание благородных металлов, мг		Среднее содержание благородных металлов с поправкой, мг	
	сернокислотный метод	данные лаборатории	сернокислотный метод	данные лаборатории
2994	10.88	9.38	10.31	8.60
2395	10.75	9.51	10.19	9.49
2692	10.67	9.19	10.12	8.42

Табл. 11 подтверждает, что потери благородных металлов при анализе по нашему способу могут быть сведены к минимуму, а взвешиваемые благородные металлы имеют лишь незначительный процент примесей, не превышающий обычного.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что сера в среде концентрированной серной кислоты при 300—338° количественно осаждает платину и палладий, даже если платина и палладий были введены в серную кислоту в форме комплексных соединений.

2. Установлена применимость к медно-никелевым пирротиновым и халькопиритным рудам метода разложения их серной кислотой при 300—338°.

Медь, никель и железо при этом целиком переходят в растворимые в воде сульфаты.

3. Выработан быстрый метод концентрации благородных металлов из сульфидных руд, позволяющий избежнуть обжига и плавки на верхней части и удалить из навески полностью медь, железо и никель.

4. Предложены две схемы последовательных операций для определения сумм благородных металлов в сульфидных рудах и в богатых полупродуктах. Работа по предложенным схемам значительно ускоряет работу лабораторий и уточняет результаты, так как возможность потерь благородных металлов при анализе значительно уменьшается.

5. Не исключена возможность применения элементарной серы для концентрации благородных металлов при анализе шламов, концентратов различных сульфидных руд и других объектов.

В заключение выражаю благодарность проф. О. Е. Звягинцеву за помощь в оформлении этой работы.

Поступило в редакцию  
12 февраля 1944 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Бэгби. Пробирное искусство. ОНТИ (1937).
2. C. W. Davis. Bureau of Mines Reports of Investigations, 235, May (1922).
3. О. Е. Звягинцев и С. К. Шабарин. Отчет по теме «Поведение платиновых металлов при пробирном анализе». ИОНХ АН СССР (1940).
4. H. E. Zschiegner. J. Ind. Eng. Chem. 17, 294 (1925).